

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-323369

(43)公開日 平成11年(1999)11月26日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 1 0 M 169/04

C 1 0 M 169/04

// (C 1 0 M 169/04

107: 24

107: 30

145: 36

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平10-130800

(22)出願日

平成10年(1998) 5月13日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

(72)発明者 坂上 衆一

千葉県市原市姉崎海岸24番地 4

(72)発明者 武居 正彦

千葉県市原市姉崎海岸24番地 4

(72)発明者 高木 実

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

(74)代理人 弁理士 東平 正道

(54)【発明の名称】 冷凍機油組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 ハイドロフルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系冷媒を用いた場合、キャピラリー管が閉塞しにくい冷凍機油組成物を提供する。

【解決手段】 ポリビニルエーテル又はポリオールエステル的一种以上の含酸素系合成油を含む基油に、平均分子量500～3,000、一般式I又はII

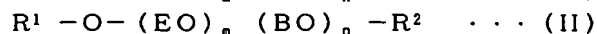
$R^1 - O - (EO)_m - (PO)_n - R^2 \quad \dots (I)$

$R^1 - O - (EO)_m - (BO)_n - R^2 \quad \dots (II)$

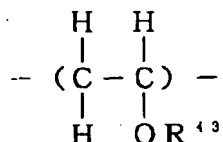
(EOはオキシエチレン基、POはオキシプロピレン基、BOはオキシブチレン基、mとnは上記分子量を満足する正の数、 $R^1$ と $R^2$ は水素又はC1～10のアルキル基、 $R^1$ と $R^2$ は同一でもよいがともに水素ではない。)のポリアルキレングリコールアルキルエーテルを組成物全量基準で1～20重量%、又は平均分子量100～1,000を有するアルキルベンゼンを組成物全量基準で1～40重量%配合する冷凍機油組成物。

## 【特許請求の範囲】

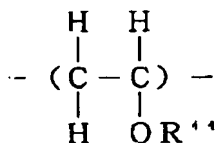
【請求項1】 ポリビニルエーテル及びポリオールエステルから選ばれる少なくとも一種の含酸素系合成油を含む基油に、平均分子量500～3,000を有し、下記一般式(I)あるいは(II)



(式中、EOはオキシエチレン基、POはオキシプロピレン基、BOはオキシブチレン基を示し、m及びnは上



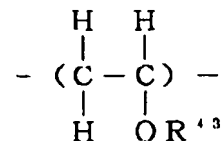
(式中、R<sup>43</sup>は炭素数1～3の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)で表され



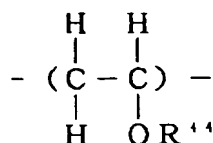
(式中、R<sup>44</sup>は炭素数3～20の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)で表される構成単位(B)とを有するポリビニルエーテル共重合体〔ただし、構成単位(A)のR<sup>43</sup>と構成単位(B)のR<sup>44</sup>は同一ではない。〕を含む基油に、平均分子量500～3,000を有し、下記一般式(I)あるいは(II)



(式中、EOはオキシエチレン基、POはオキシプロピレン基、BOはオキシブチレン基を示し、m及びnは上記分子量を満足する正の数を示し、そしてR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>



(式中、R<sup>43</sup>は炭素数1～3の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)で表され



(式中、R<sup>44</sup>は炭素数3～20の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)で表される構成単位(B)とを有するポリビニルエーテル共重合体〔ただし、構成単位(A)のR<sup>43</sup>と構成単位(B)のR<sup>44</sup>は同一ではない。〕を含む基油に、平均分子量1

記分子量を満足する正の数を示し、そしてR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は水素又は炭素数1～10のアルキル基を示す。なお、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は同一でもよいが、ともに水素であることはない。)で表されるポリアルキレングリコールアルキルエーテルを、組成物全量基準で1～20重量%配合することを特徴とする冷凍機油組成物。

【請求項2】 下記一般式(XVII)

【化1】



る構成単位(A)と下記一般式(XVIII)

【化2】

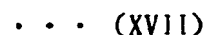


は水素又は炭素数1～10のアルキル基を示す。なお、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は同一でもよいが、ともに水素であることはない。)で表されるポリアルキレングリコールアルキルエーテルを、組成物全量基準で1～20重量%配合することを特徴とする冷凍機油組成物。

【請求項3】 ポリビニルエーテル及びポリオールエステルから選ばれる少なくとも一種の含酸素系合成油を含む基油に、平均分子量100～1,000を有するアルキルベンゼンを、組成物全量基準で1～40重量%配合することを特徴とする冷凍機油組成物。

【請求項4】 下記一般式(XVII)

【化3】



る構成単位(A)と下記一般式(XVIII)

【化4】



00～1,000を有するアルキルベンゼンを、組成物全量基準で1～40重量%配合することを特徴とする冷凍機油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は冷凍機油組成物に関し、さらに詳しくは、冷媒として、ハイドロフルオロカーボン系、フルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系のもの、好ましくは環境汚染で問題となっている冷媒のクロロフルオロカーボン系のものの代替となりうるハイドロフルオロカーボン系のものを用いた場合、キャピラリー管が閉塞しにくい冷凍機油組成物に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】一般に、圧縮型冷凍機は少なくとも圧縮機、凝縮器、膨張機構（膨張弁など）、蒸発器、あるいは更に乾燥器から構成され、冷媒と潤滑油の混合液体がこの密閉された系内を循環する構造となっている。従来、圧縮型冷凍機、特に空調器の冷媒としては、クロロジフルオロメタン（以下、R22と称する。）やクロロジフルオロメタンとクロロペンタフルオロエタンの重量比48：8：51.2の混合物（以下、R502と称する。）が多く用いられ、また潤滑油としては、前記の要求特性を満たす種々の鉱油や合成油が用いられてきた。しかしながら、R22やR502は、成層圏に存在するオゾン層を破壊するなど環境汚染をもたらすおそれがあることから、世界的にその規制が厳しくなりつつある。そのため、新しい冷媒として1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン；ジフルオロメタン；ペンタフルオロエタン；1, 1, 1-トリフルオロエタン（以下、それぞれR134a, R32, R125, R143aと称する。）に代表されるハイドロフルオロカーボンが注目され、それに代わりつつある。このハイドロフルオロカーボン、特にR134a, R32, R125, R143aはオゾン層を破壊するおそれがなく、圧縮型冷凍機用冷媒として好ましいものである。しかしながら、前記ハイドロフルオロカーボンを単独で使用する場合には問題があり、例えば「エネルギー・資源」第16巻、第5号、第474ページには、（1）R22の代替としてR134aを空調機器に適用する場合、運転圧力が低く、R22に比べて能力が約40%、効率は約5%低下する、（2）R32はR22に比べて効率は良いが、運転圧力が高く、可燃性である、（3）R125は不燃性であるが、臨界圧力が低く効率が低くなるなどが報告されている。また、R143aはR32と同様に可燃性の問題がある。

【0003】圧縮型冷凍機用冷媒としては、現状の冷凍装置の変更なしに使用できることが望ましいが、上記問題により、実際は前記のハイドロフルオロカーボンを混合した冷媒を使用すべきである。すなわち、現行のR22, R502冷媒を代替するためには、効率の面から、可燃性であるR32, R143aを使用し、冷媒全体として不燃性をもたせるため、R125, R134aを前者に混合することが望ましい。The International Symposium on R22 & R502 Alternative Refrigerants, 199

4, 166 頁には、R32/R134a混合物の場合、R32の含有量が56重量%以上では可燃性であることが示されている。冷媒組成により一概に規定はできないが、不燃性の面から、R125やR134aなどの不燃性ハイドロフルオロカーボンを45重量%以上含む冷媒が好ましいといえる。

【0004】一方、冷媒は、冷凍システム内において様々な条件下で使用されるため、混合するハイドロフルオロカーボンの組成が、冷凍システム内各所において大きく異なることは好ましくない。冷凍システム内では、冷媒は気体、液体の両方の状態をとるため、混合するハイドロフルオロカーボン同士の沸点が大きく異なる場合には、混合冷媒の組成は、上記理由により冷凍システム内各所において、大きく異なる可能性がある。

【0005】R32, R143a, R125及びR134aの沸点は、それぞれ-51.7℃, -47.4℃, -48.5℃及び-26.3℃であり、ハイドロフルオロカーボン混合冷媒系にR134aを使用する場合には、この点で注意が必要である。したがって、R125使用混合冷媒においては、その含有量は20～80重量%、特に40～70重量%であることが好ましい。含有量が20重量%未満では不燃性をもたせるために、さらにR134aなどの沸点の大きく異なる冷媒を多量に必要とし、上記理由から好ましくない。また、R125の含有量が80重量%を超えると効率が低下するため好ましくない。

【0006】これらの点から、これまでのR22冷媒に対する代替としては、R32とR125とR134aとの重量比23：25：52の混合物（以下、R407Cと称する。）、重量比25：15：60の混合物、R32とR125との重量比50：50の混合物（以下、R410Aと称する。）、R32とR125との重量比45：55の混合物（以下、R410Bと称する。）が好ましく、一方、R502冷媒に対する代替としては、R125とR143aとR134aとの重量比44：52：4の混合物（以下、R404Aと称する。）やR125とR143aとの重量比50：50の混合物（以下、R507と称する。）が好ましい。

【0007】このハイドロフルオロカーボン系冷媒は、従来の冷媒とは性質を異にし、それと併用される冷凍機油としては、例えば特定の構造を有するポリアルキレングリコール、ポリオールエステル、ポリビニルエーテルなどの基油とし、これに酸化防止剤、極圧剤、消泡剤などの各種添加を配合したものが有用であることが知られている。

【0008】一方、冷凍機には、冷凍サイクル内にはキャピラリー管と呼ばれる膨張弁が備わっている。そのキャピラリー管は直径が0.7mm程度の細管であるため閉塞しやすい。キャピラリー管の閉塞現象は冷凍サイクルの寿命を決定する最大の要因となる。ところが、上記

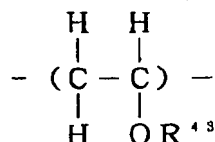
の添加剤を使用するためスラッジが蓄積し、それらがキャピラリー管を閉塞させる原因となっていた。したがって、キャピラリーの閉塞物質を溶解させる添加剤の開発が待たれ、それを含有した冷凍機油組成物の出現が望まれていた。

#### 【0009】

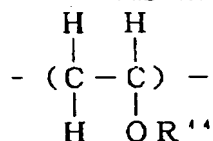
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記観点からなされたもので、冷媒として、ハイドロフルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系のもの、好ましくは環境汚染で問題となっている冷媒のクロロフルオロカーボン系のものの代替となりうるハイドロフルオロカーボン系のものを用いた場合、キャピラリー管が閉塞しにくい冷凍機油組成物を提供することを目的とするものである。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、ポリビニルエーテル又はポリオールエステル系の含酸素系合成油を含む基油に、特定のポリアルキレングリコールアルキルエーテル又はアルキルベンゼンを配合することにより、上記本発明の目的を効果的に達成



【0013】(式中、 $R^{43}$ は炭素数1～3の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)で表される構成単位(A)と下記一般式(XVIII)



【0015】(式中、 $R^{44}$ は炭素数3～20の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)で表される構成単位(B)とを有するポリビニルエーテル共重合体〔ただし、構成単位(A)の $R^{43}$ と構成単位(B)の $R^{44}$ は同一ではない。〕を含む基油に、平均分子量500～3,000を有し、下記一般式

(I)あるいは(II)



(式中、EOはオキシエチレン基、POはオキシプロピレン基、BOはオキシブチレン基を示し、m及びnは上記分子量を満足する正の数を示し、そして $R^1$ 及び $R^2$ は水素又は炭素数1～10のアルキル基を示す。なお、

しうることを見出し本発明を完成したものである。すなわち、本発明の要旨は下記の通りである。

#### 【0011】(第一発明)

(1)ポリビニルエーテル及びポリオールエステルから選ばれる少なくとも一種の含酸素系合成油を含む基油に、平均分子量500～3,000を有し、下記一般式(I)あるいは(II)

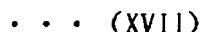


(式中、EOはオキシエチレン基、POはオキシプロピレン基、BOはオキシブチレン基を示し、m及びnは上記分子量を満足する正の数を示し、そして $R^1$ 及び $R^2$ は水素又は炭素数1～10のアルキル基を示す。なお、 $R^1$ と $R^2$ は同一でもよいが、ともに水素であることはない。)で表されるポリアルキレングリコールアルキルエーテルを、組成物全量基準で1～20重量%配合することを特徴とする冷凍機油組成物。

(2)下記一般式(XVII)

#### 【0012】

【化5】



#### 【0014】

【化6】



$R^1$ と $R^2$ は同一でもよいが、ともに水素であることはない。)で表されるポリアルキレングリコールアルキルエーテルを、組成物全量基準で1～20重量%配合することを特徴とする冷凍機油組成物。

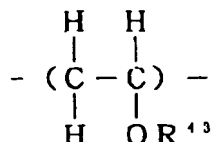
#### 【0016】(第二発明)

(3)ポリビニルエーテル及びポリオールエステルから選ばれる少なくとも一種の含酸素系合成油を含む基油に、平均分子量100～1,000を有するアルキルベンゼンを、組成物全量基準で1～40重量%配合することを特徴とする冷凍機油組成物。

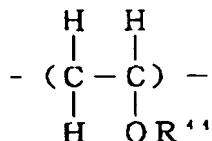
(4)下記一般式(XVII)

#### 【0017】

【化7】



【0018】(式中、 $R^{43}$ は炭素数1~3の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)で表される構成単位(A)と下記一般式(XVIII)



【0020】(式中、 $R^{44}$ は炭素数3~20の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)で表される構成単位(B)とを有するポリビニルエーテル共重合体〔ただし、構成単位(A)の $R^{43}$ と構成単位(B)の $R^{44}$ は同一ではない。〕を含む基油に、平均分子量100~1,000を有するアルキルベンゼンを、組成物全量基準で1~40重量%配合することを特徴とする冷凍機油組成物。

【0021】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について説明する。まず、本発明の冷凍機油組成物においては、基油として、ポリビニルエーテル及びポリオールエステルから選ばれる含酸素系合成油が用いられる。この合成油の粘度については特に制限はないが、40℃における動粘度が2~500mm<sup>2</sup>/s、特に5~200mm<sup>2</sup>/s、とりわけ10~100mm<sup>2</sup>/sの範囲にあるものが好適である。また、この基油の低温流動性の指標である流動点については特に制限はないが、-10℃以下であるのが望ましい。上記の含酸素系合成油については、最後に詳細に説明する。

【0022】次に、基油に配合されるポリアルキレングリコールアルキルエーテル及びアルキルベンゼンについて説明する。本願の第一発明の添加剤であるポリアルキレングリコールアルキルエーテルは、平均分子量500~3,000を有し、前記一般式(I)あるいは(II)で表される。

【0023】前記一般式(I)あるいは(II)において、 $R^1$ 及び $R^2$ は、水素あるいは炭素数1~10のアルキル基であり、該アルキル基は直鎖状でも分岐鎖状のどちらでもよい。該アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基を挙げることができる。このアルキル基の炭素数が10を超えると、基油への溶解性が劣り好ましくない。好ましいアルキル基の炭素数は1~6である。より好ましいアルキル基の炭素数は3又は4である。なお、 $R^1$ と

... (XVII)

【0019】

【化8】

... (XVIII)

$R^2$ は同一でもよいが、ともに水素であることはない。また、 $R^1$ と $R^2$ のどちらかが水素であるポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルが特に好ましい。その場合、 $R^1$ 又は $R^2$ はビロピル基かブチル基が好ましい。

【0024】前記一般式(I)あるいは(II)において、EOとPOあるいはEOとBOは、ランダム体でもよいし、ブロック体でもよい。また、m及びnは前記分子量を満足する正の数で、m/n比は5/95~40/60の範囲が好ましい。本発明において、前記一般式(I)あるいは(II)で表されるポリアルキレングリコールアルキルエーテルの平均分子量は500~3,000である必要がある。500未満では、キャピラリー閉塞防止効果が小さく、3,000を超えると、基油への溶解性が劣り好ましくない。好ましくは1,000~2,000である。また、その分子量分布は200~10,000であるのが好ましい。さらに、40℃における動粘度は、好ましくは10~200mm<sup>2</sup>/s、さらに好ましくは30~100mm<sup>2</sup>/sの範囲である。

【0025】本願の第一発明の冷凍機油組成物においては、前記のポリアルキレングリコールアルキルエーテルは、一種又は二種以上を組み合わせて使用してもよい。また、その配合量は、組成物全量基準で1~20重量%である。この配合量が1重量%未満では本発明の目的が十分に発揮されず、20重量%を超えるとその量の割には効果の向上がみられず、また基油に対する溶解性が低下する。好ましい配合量は2~15重量%の範囲である。

【0026】次いで、本願の第二発明の添加剤であるアルキルベンゼンについて説明する。該アルキルベンゼンは、平均分子量が100~1,000であれば、構造は特に限定されない。平均分子量が100未満では、キャピラリー閉塞防止効果が小さく、1,000を超えると基油への溶解性が劣り好ましくない。また、分子量分布は500~3,000であるのが好ましい。さらに、40℃における動粘度は、好ましくは2~100mm<sup>2</sup>/s、さらに好ましくは5~70mm<sup>2</sup>/sの範囲であ

る。

【0027】該アルキルベンゼンの構造については、炭素数4～20のアルキル基を1～4個を有するものが好ましい。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、各種ウンデシル基、各種ドデシル基、各種トリデシル基、各種テトラデシル基、各種ペンタデシル基、各種ヘキサデシル基、各種ヘプタデシル基、各種オクタデシル基、各種ノナデシル基、エイコシル基を挙げることができる。このアルキル基としては直鎖状でも分岐鎖状でもどちらでもよいが、安定性、粘度特性などの点から分岐鎖状のものが好ましい。特に入手可能性の点から、プロピレン、ブテン、イソブチレンなどのオリゴマーから誘導される分岐鎖状アルキル基がより好ましい。上記アルキルベンゼンのアルキル基の個数は1～4個が好ましいが、安定性、入手可能性の点から1個又は2個のアルキル基を有するアルキルベンゼン、すなわちモノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼン、またはこれらの混合物が最も好ましく用いられる。

【0028】本願の第二発明の冷凍機油組成物においては、前記のアルキルベンゼンは、一種又は二種以上を組み合わせ使用してもよい。また、その配合量は、組成物全量基準で1～40重量%である。この配合量が1重量%未満では本発明の目的が充分に発揮されず、40重量%を超えるとその量の割には効果の向上がみられず、また基油に対する溶解性が低下する。好ましい配合量は5～35重量%の範囲である。

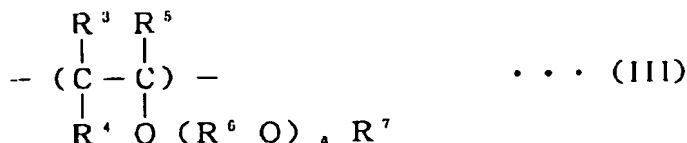
【0029】本発明の冷凍機油組成物には、必要に応じ公知の各種添加剤、例えばリン酸エステル、亜リン酸エステルなどの極圧剤；フェノール系、アミン系の酸化防止剤；さらにはフェニルグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキシド、エポキシ化大豆油などのエポキシ化合

物などの酸捕捉剤；ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体などの銅不活性化剤；シリコン油、フッ化シリコン油などの消泡剤などを適宜配合することができる。上記添加剤の配合量は、冷凍機油組成物全量基準で、それぞれ0.01～2重量%である。

【0030】本発明の冷凍機油組成物が適用される冷凍機に用いられる冷媒としては、ハイドロフルオロカーボン系、フルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系冷媒が用いられるが、これらの中でハイドロフルオロカーボン系冷媒が好ましい。このハイドロフルオロカーボン系冷媒としては、例えば1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(R134a)、ジフルオロメタン(R32)、ペンタフルオロエタン(R125)及び1, 1, 1-トリフルオロエタン(R143a)が好ましく、これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのハイドロフルオロカーボンは、オゾン層を破壊するおそれがなく、圧縮冷凍機用冷媒として好ましいものである。また、混合冷媒の例としては、R32とR125とR134aとの重量比23:25:52の混合物(以下、R407Cと称する。)、重量比25:15:60の混合物、R32とR125との重量比50:50の混合物(以下、R410Aと称する。)、R32とR125との重量比45:55の混合物(以下、R410Bと称する。)、R125とR143aとR134aとの重量比44:52:4の混合物(以下、R404Aと称する。)、R125とR143aとの重量比50:50の混合物(以下、R507と称する。)などが挙げられる。最後に、本発明の冷凍機油組成物の基油として使用する含酸素系合成油について詳述する。前記のポリビニルエーテルとしては、例えば一般式(III)

【0031】

【化9】



【0032】(式中、R<sup>3</sup>～R<sup>5</sup>はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、R<sup>6</sup>は炭素数1～10の二価の炭化水素基又は炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、R<sup>7</sup>は炭素数1～20の炭化水素基、aはその平均値が0～10の数を示し、R<sup>3</sup>～R<sup>7</sup>は構成単位毎に同一でもそれぞれ異なってもよ

く、またR<sup>6</sup>Oが複数ある場合には、複数のR<sup>6</sup>Oは同一でも異なってもよい。)で表される構成単位を有するポリビニルエーテル系化合物(1)が挙げられる。また、上記一般式(III)で表される構成単位と、下記一般式(IV)

【0033】

【化10】



【0034】(式中、 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{11}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、また $\text{R}^8 \sim \text{R}^{11}$ は構成単位毎に同一でもそれぞれ異なってもよい。)で表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体からなるポリビニルエーテル化合物(2)も使用することができる。また、上記ポリビニルエーテル系化合物(1)とポリビニルエーテル系化合物(2)との混合物からなるポリビニルエーテル系化合物(3)も使用することができる。

【0035】前記一般式(III)における $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。ここで炭化水素基とは、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基のアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基のアリールアルキル基を挙げることができる。なお、これらの $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ としては、特に水素原子が好ましい。

【0036】一方、一般式(III)中の $\text{R}^6$ は、炭素数1～10、好ましくは2～10の二価の炭化水素基又は炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基を示すが、ここで炭素数1～10の二価の炭化水素基とは、具体的にはメチレン基；エチレン基；フェニルエチレン基；1, 2-プロピレン基；2-フェニル-1, 2-プロピレン基；1, 3-プロピレン基；各種ブチレン基；各種ペンチレン基；各種ヘキシレン基；各種ヘプチレン基；各種オクチレン基；各種ノニレン基；各種デシレン基の二価の脂肪族基、シクロヘキサジエン；メチルシクロヘキサジエン；エチルシクロヘキサジエン；ジメチルシクロヘキサジエン；プロピルシクロヘキサジエンなどの脂環式炭化水素に2個の結合部位を有する脂環式基、各種フェニレン基；各種メチルフェニレン基；各種エチルフェニレン基；各種ジメチルフェニレン基；各種ナフチレン基などの二価の芳香族炭化水素基、トルエン；キシレン；エチルベンゼンなどのアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分と芳香族部分にそれぞれ一価の結合部位を有するアルキル芳香族基、キシレン；ジエチルベンゼンなどのポリアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分に結合部位を有するアルキル芳香族基などを挙げることができる。

これらの中で炭化数2～4の脂肪族基が特に好ましい。

【0037】また、炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基の具体例としては、メトキシメチレン基；メトキシエチレン基；メトキシメチルエチレン基；1, 1-ビスメトキシメチルエチレン基；1, 2-ビスメトキシメチルエチレン基；エトキシメチルエチレン基；(2-メトキシエトキシ)メチルエチレン基；(1-メチル-2-メトキシ)メチルエチレン基などを好適に挙げることができる。なお、一般式(II)における $a$ は $\text{R}^6$  Oの繰返し数を示し、その平均値が0～10、好ましくは0～5の範囲の数である。 $\text{R}^6$  Oが複数ある場合には、複数の $\text{R}^6$  Oは同一でも異なってもよい。

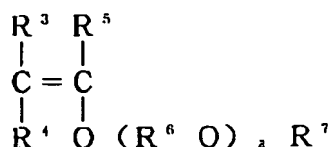
【0038】さらに、一般式(III)における $\text{R}^7$ は炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基を示すが、この炭化水素基とは、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種プロピルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基、各種プロピルフェニル基、各種トリメチルフェニル基、各種ブチルフェニル基、各種ナフチル基などのアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基、各種フェニルプロピル基、各種フェニルブチル基のアリールアルキル基などを挙げることができる。

【0039】このポリビニルエーテル系化合物(1)は、前記一般式(III)で表される構成単位を有するものであるが、その繰返し数(重合度)は、所望する粘度に応じ適宜選択すればよい。また、該ポリビニルエーテル系化合物は、その炭素/酸素モル比が4.2～7.0の範囲にあるものが好ましい。該モル比が4.2未満では、吸湿性が高くなる場合があり、また7.0を超えると、冷媒との相溶性が低下する場合がある。

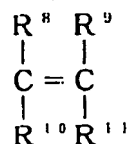
【0040】また、ポリビニルエーテル系化合物(2)は、前記一般式(III)で表される構成単位と前記一般式(IV)で表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体からなるものであって、該一般式(IV)において、 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{11}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。ここで、炭素数1～20の炭化水

素基としては、上記一般式(III)における $R^7$ の説明において例示したものと同一ものを挙げるができる。なお、 $R^8 \sim R^{11}$ は構成単位毎に同一でもそれぞれ異なっているもよい。

【0041】該一般式(III)で表される構成単位と一般式(IV)で表される構成単位とを有するブロックまたはランダム共重合体からなるポリビニルエーテル系化合物(2)の重合度は、所望する粘度に応じて適宜選択すればよい。また、このポリビニルエーテル系化合物は、その炭素/酸素モル比が4.2~7.0の範囲にあるものが好ましい。該モル比が4.2未満では、吸湿性が高くなる場合があり、また7.0を超えると、冷媒との相溶性が低下する場合がある。



【0044】(式中、 $R^3 \sim R^7$ 及び $a$ は、前記と同じである。)で表されるものである。このビニルエーテル系モノマーとしては、上記ポリビニルエーテル系化合物(1)、(2)に対応する各種のものがあるが、例えばビニルメチルエーテル；ビニルエチルエーテル；ビニル- $n$ -プロピルエーテル；ビニル-イソプロピルエーテル；ビニル- $n$ -ブチルエーテル；ビニル-イソブチルエーテル；ビニル- $sec$ -ブチルエーテル；ビニル- $tert$ -ブチルエーテル；ビニル- $n$ -ペンチルエーテル；ビニル- $n$ -ヘキシルエーテル；ビニル-2-メトキシエチルエーテル；ビニル-2-エトキシエチルエーテル；ビニル-2-メトキシ-1-メチルエチルエーテル；ビニル-2-メトキシ-2-メチルエーテル；ビニル-3,6-ジオキサヘプチルエーテル；ビニル-3,6,9-トリオキサデシルエーテル；ビニル-1,4-ジメチル-3,6-ジオキサヘプチルエーテル；ビニル-1,4,7-トリメチル-3,6,9-トリオキサデシルエーテル；ビニル-2,6-ジオキサ-4-ヘプチルエーテル；ビニル-2,6,9-トリオキサ-4-デシルエーテル；1-メトキシプロペン；1-エトキシプロペン；1- $n$ -プロポキシプロペン；1-イソプロポキシプロペン；1- $n$ -ブトキシプロペン；1-イソブトキシプロペン；1- $sec$ -ブトキシプロペン；1- $tert$ -ブトキシプロペン；2-メトキシプロ



【0046】(式中、 $R^8 \sim R^{11}$ は前記と同じである。)で表されるものであり、該モノマーとしては、例えばエチレン、プロピレン、各種ブテン、各種ペンテ

【0042】さらに、ポリビニルエーテル化合物(3)は、前記ポリビニルエーテル系化合物(1)と前記ポリビニルエーテル系化合物(2)との混合物からなるものであるが、その混合割合については特に制限はない。本発明に用いられるポリビニルエーテル系化合物(1)及び(2)は、それぞれ対応するビニルエーテル系モノマーの重合、及び対応するオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーと、対応するビニルエーテル系モノマーとの共重合により製造することができる。ここで用いることができるビニルエーテル系モノマーは、下記一般式(V)

【0043】

【化11】

... (V)

ン；2-エトキシプロペン；2- $n$ -プロポキシプロペン；2-イソプロポキシプロペン；2- $n$ -ブトキシプロペン；2-イソブトキシプロペン；2- $sec$ -ブトキシプロペン；2- $tert$ -ブトキシプロペン；1-メトキシ-1-ブテン；1-エトキシ-1-ブテン；1- $n$ -プロポキシ-1-ブテン；1-イソプロポキシ-1-ブテン；1- $n$ -ブトキシ-1-ブテン；1-イソブトキシ-1-ブテン；1- $sec$ -ブトキシ-1-ブテン；1- $tert$ -ブトキシ-1-ブテン；2-メトキシ-1-ブテン；2-エトキシ-1-ブテン；2- $n$ -プロポキシ-1-ブテン；2-イソプロポキシ-1-ブテン；2- $n$ -ブトキシ-1-ブテン；2-イソブトキシ-1-ブテン；2- $sec$ -ブトキシ-1-ブテン；2- $tert$ -ブトキシ-1-ブテン；2-メトキシ-2-ブテン；2-エトキシ-2-ブテン；2- $n$ -プロポキシ-2-ブテン；2-イソプロポキシ-2-ブテン；2- $n$ -ブトキシ-2-ブテン；2-イソブトキシ-2-ブテン；2- $sec$ -ブトキシ-2-ブテン；2- $tert$ -ブトキシ-2-ブテンなどが挙げられる。これらのビニルエーテル系モノマーは公知の方法により製造することができる。また、オレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーは、下記一般式(VI)

【0045】

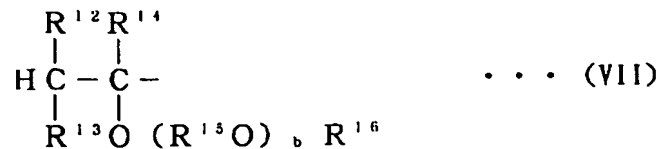
【化12】

... (VI)

ン、各種ヘキセン、各種ヘプテン、各種オクテン、ジイソブチレン、トリイソブチレン、スチレン、各種アルキル置換スチレンなどを挙げるができる。本発明に用



いられるポリビニルエーテル系化合物としては、次の末端構造を有するもの、すなわちその一つの末端が、一般式 (VII) 又は (VIII)

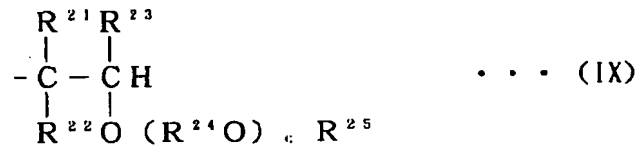


【0048】(式中、 $R^{12} \sim R^{14}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、 $R^{12} \sim R^{14}$ はたがいに同一でも異なっているもよく、 $R^{17} \sim R^{20}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 $R^{17} \sim R^{20}$ はたがいに同一でも異なっているもよい。 $R^{15}$ は炭素数1～10の二価の炭化水素基又は炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、

$R^{16}$ は炭素数1～20の炭化水素基、 $b$ はその平均値が0～10の数を示し、 $R^{15}O$ が複数ある場合には、複数の $R^{15}O$ は同一でも異なっているもよい。)で表され、かつ残りの末端が一般式 (IX) 又は (X)

【0049】

【化14】



【0050】(式中、 $R^{21} \sim R^{23}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、 $R^{21} \sim R^{23}$ はたがいに同一でも異なっているもよく、 $R^{26} \sim R^{29}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 $R^{26} \sim R^{29}$ はたがいに同一でも異なっているもよい。 $R^{24}$ は炭素数1～10の二価の炭化水素基又は炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、 $R^{25}$ は炭素数1～20の炭化水素基、 $c$ はその平均値が

0～10の数を示し、 $R^{24}O$ が複数ある場合には、複数の $R^{24}O$ は同一でも異なっているもよい。)で表される構造を有するもの、及びその一つの末端が、上記一般式 (VII) 又は (VIII) で表され、かつ残りの末端が一般式 (XI)

【0051】

【化15】



【0052】(式中、 $R^{30} \sim R^{32}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているもよい。)で表される構造を有するものが好ましい。このようなポリビニルエーテル系化合物の中で、特に次に挙げるものが本発明の冷凍機油組成物の基油として好適である。

【0053】(1) その一つの末端が一般式 (VII) 又は

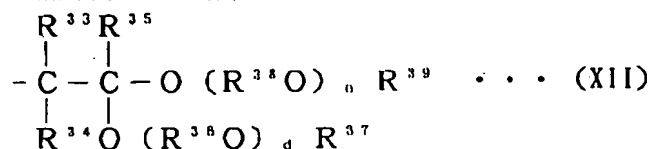
(VIII) で表され、かつ残りの末端が一般式 (IX) 又は (X) で表される構造を有し、一般式 (III) における  $R^3 \sim R^5$  が共に水素原子、 $a$ が0～4の数、 $R^6$ が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び $R^7$ が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

(2) 一般式 (III) で表される構成単位のみを有するものであって、その一つの末端が一般式 (VII) で表され、

かつ残りの末端が一般式 (IX) で表される構造を有し、一般式 (III) における  $R^3 \sim R^5$  が共に水素原子、 $a$  が 0~4 の数、 $R^6$  が炭素数 2~4 の二価の炭化水素基及び  $R^7$  が炭素数 1~20 の炭化水素基であるもの。

【0054】(3) その一つの末端が一般式 (VII) 又は (VIII) で表され、かつ残りの末端が一般式 (XI) で表される構造を有し、一般式 (III) における  $R^3 \sim R^5$  が共に水素原子、 $a$  が 0~4 の数、 $R^6$  が炭素数 2~4 の二価の炭化水素基及び  $R^7$  が炭素数 1~20 の炭化水素基であるもの。

(4) 一般式 (III) で表される構成単位のみを有するも



【0056】(式中、 $R^{33} \sim R^{35}$  は、それぞれ水素原子又は炭素数 1~8 の炭化水素基を示し、それらはたがいにより異なってもよく、 $R^{36}$  及び  $R^{38}$  はそれぞれ炭素数 2~10 の二価の炭化水素基を示し、それらはたがいにより異なってもよく、 $R^{37}$  及び  $R^{39}$  はそれぞれ炭素数 1~10 の炭化水素基を示し、それらはたがいにより異なってもよく、 $d$  及び  $e$  はそれぞれその平均値が 0~10 の数を示し、それらはたがい

のであって、その一つの末端が一般式 (VII) で表され、かつ残りの末端が一般式 (X) で表される構造を有し、一般式 (III) における  $R^3 \sim R^5$  が共に水素原子、 $a$  が 0~4 の数、 $R^6$  が炭素数 2~4 の二価の炭化水素基及び  $R^7$  が炭素数 1~20 の炭化水素基であるもの。また、本発明においては、前記一般式 (III) で表される構成単位を有し、その一つの末端が一般式 (VII) で表され、かつ残りの末端が一般式 (XII)

【0055】

【化16】

に同一でも異なってもよく、また複数の  $R^{36}O$  がある場合には複数の  $R^{36}O$  は同一でも異なってもよいし、複数の  $R^{38}O$  がある場合には複数の  $R^{38}O$  は同一でも異なってもよい。) で表される構造を有するポリビニルエーテル系化合物も使用することができる。さらに、本発明においては、下記一般式 (XIII) 又は (XIV)

【0057】

【化17】



【0058】(式中、 $R^{40}$  は炭素数 1~8 の炭化水素基を示す。) で表される構成単位からなり、かつ重量平均分子量が 300~3,000 (好ましくは 300~2,000) であって、片方の末端が一般式 (XV) 又は (XV

I)

【0059】

【化18】

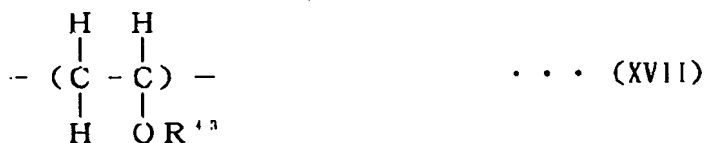


【0060】(式中、 $R^{41}$  は炭素数 1~3 のアルキル基、 $R^{42}$  は炭素数 1~8 の炭化水素基を示す。) で表される構造を有するアルキルビニルエーテルの単独重合物又は共重合物からなるポリビニルエーテル系化合物も使

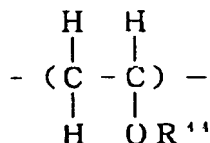
用することができる。また、下記一般式 (XVII)

【0061】

【化19】



【0062】(式中、 $R^{43}$ は炭素数1～3の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)で表される構成単位(A)と下記一般式(XVIII)



【0064】(式中、 $R^{44}$ は炭素数3～20の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)で表される構成単位(B)とを有するポリビニルエーテル共重合体〔但し、構成単位(A)の $R^{43}$ 及び(B)の $R^{44}$ は同一ではない。〕が特に好適に使用される。 $R^{43}$ が炭素数1～3のアルキル基、 $R^{44}$ 炭素数3～20のアルキル基の場合が、より好ましく、特に $R^{43}$ がメチル基又はエチル基、 $R^{44}$ が炭素数3～6のアルキル基の場合のポリビニルエーテル共重合体の場合が好適で、中でも $R^{43}$ がエチル基、 $R^{44}$ がイソブチル基の場合のポリビニルエーテル共重合体が最適で、その場合構成単位(A)と構成単位(B)との割合は、モル比で95:5～50:50の範囲が好ましく、95:5～70:30の範囲がより好ましい。

【0065】前記のポリビニルエーテル系化合物は、前記したモノマーをラジカル重合、カチオン重合、放射線重合などによって製造することができる。例えばビニルエーテル系モノマーについては、以下に示す方法を用いて重合することにより、所望の粘度の重合物が得られる。

【0066】重合の開始には、ブレンステッド酸類、ルイス酸類又は有機金属化合物類に対して、水、アルコール類、フェノール類、アセタール類又はビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を組み合わせたものを使用することができる。ブレンステッド酸類としては、例えばフッ化水素酸、塩化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硝酸、硫酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸などが挙げられる。ルイス酸類としては、例えば三フッ化ホウ素、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、四塩化スズ、二塩化亜鉛、塩化第二鉄などが挙げられ、これらのルイス酸類の中では、特に三フッ化ホウ素が好適である。また、有機金属化合物としては、例えばジエチル塩化アルミニウム、エチル塩化アルミニウム、ジエチル亜鉛などが挙げられる。

【0067】これらと組み合わせる水、アルコール類、フェノール類、アセタール類又はビニルエーテル類とカルボン酸との付加物は任意のものを選択することができる。ここで、アルコール類としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、各種ペンタノール、各種ヘキサノール、各種ヘプタノール、各種オクタノールなどの炭素数

【0063】  
【化20】

... (XVIII)

1～20の飽和脂肪族アルコール、アリールアルコールなどの炭素数3～10の不飽和脂肪族アルコールなどが挙げられる。

【0068】ビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を使用する場合のカルボン酸としては、例えば酢酸；プロピオン酸；n-酪酸；イソ酪酸；n-吉草酸；イソ吉草酸；2-メチル酪酸；ピバル酸；n-カプロン酸；2, 2-ジメチル酪酸；2-メチル吉草酸；3-メチル吉草酸；4-メチル吉草酸；エナント酸；2-メチルカプロン酸；カプリル酸；2-エチルカプロン酸；2-n-プロピル吉草酸；n-ノナン酸；3, 5, 5-トリメチルカプロン酸；カプリル酸；ウンデカン酸などが挙げられる。

【0069】また、ビニルエーテル類は重合に用いるものと同一のものであってもよいし、異なるものであってもよい。このビニルエーテル類と該カルボン酸との付加物は、両者を混合して0～100℃程度の温度で反応させることにより得られ、蒸留などにより分離し、反応に用いることができるが、そのまま分離することなく反応に用いることもできる。

【0070】ポリマーの重合開始末端は、水、アルコール類、フェノール類を使用した場合は水素が結合し、アセタール類を使用した場合は水素又は使用したアセタール類から一方のアルコキシ基が脱離したものとなる。またビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を使用した場合には、ビニルエーテル類とカルボン酸との付加物からカルボン酸部分由来のアルキルカルボニルオキシ基が脱離したものとなる。

【0071】一方、停止末端は、水、アルコール類、フェノール類、アセタール類を使用した場合には、アセタール、オレフィン又はアルデヒドとなる。またビニルエーテル類とカルボン酸との付加物の場合は、ヘミアセタールのカルボン酸エステルとなる。このようにして得られたポリマーの末端は、公知の方法により所望の基に変換することができる。この所望の基としては、例えば飽和の炭化水素、エーテル、アルコール、ケトン、ニトリル、アミドなどの残基を挙げることができるが、飽和の炭化水素、エーテル及びアルコールの残基が好ましい。

【0072】一般式(V)で表されるビニルエーテル系モノマーの重合は、原料や開始剤の種類にもよるが、-80～150℃の間で開始することができ、通常は-80～50℃の範囲の温度で行うことができる。また、重

合反応は反応開始後10秒から10時間程度で終了する。この重合反応における分子量の調節については、前記一般式(V)で表されるビニルエーテル系モノマーに対し、水、アルコール類、フェノール類、アセタール類及びビニルエーテル類とカルボン酸との付加物の量を多くすることで平均分子量の低いポリマーが得られる。さらに上記プレンステッド酸類やLewis酸類の量を多くすることで平均分子量の低いポリマーが得られる。

【0073】この重合反応は、通常溶媒の存在下に行われる。該溶媒については、反応原料を必要量溶解し、かつ反応に不活性なものであればよく特に制限はないが、例えばヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素系、及びエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどのエーテル系の溶媒を好適に使用することができる。なお、この重合反応はアルカリを加えることによって停止することができる。重合反応終了後、必要に応じて通常の分離・精製方法を施すことにより、目的とする一般式(III)で表される構成単位を有するポリビニルエーテル系化合物が得られる。

【0074】本発明に用いるポリビニルエーテル系化合物は、前記したように炭素/酸素モル比が4.2~7.0の範囲にあるのが好ましいが、原料モノマーの炭素/酸素モル比を調節することにより、該モル比が前記範囲にあるポリマーを製造することができる。すなわち、炭素/酸素モル比が大きいモノマーの比率が大きければ、炭素/酸素モル比の大きなポリマーが得られ、炭素/酸素モル比の小さいモノマーの比率が大きければ、炭素/酸素モル比の小さなポリマーが得られる。

【0075】また、上記ビニルエーテル系モノマーの重合方法で示したように、開始剤として使用する水、アルコール類、フェノール類、アセタール類及びビニルエーテル類とカルボン酸との付加物と、モノマー類との組合せによっても可能である。重合するモノマーより炭素/酸素モル比が大きいアルコール類、フェノール類などを開始剤として使用すれば、原料モノマーより炭素/酸素モル比の大きなポリマーが得られ、一方、メタノールやメトキシエタノールなどの炭素/酸素モル比の小さなアルコール類を用いれば、原料モノマーより炭素/酸素モル比の小さなポリマーが得られる。

【0076】さらに、ビニルエーテル系モノマーとオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーとを共重合させる場合には、ビニルエーテル系モノマーの炭素/酸素モル比より炭素/酸素モル比の大きなポリマーが得られるが、その割合は、使用するオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーの比率やその炭素数により調節することができる。

【0077】前記のポリオールエステルとしては、少なくとも2個の水酸基を含む多価ヒドロキシ化合物のカルボン酸エステルが挙げられ、例えば一般式(XIX)

$$R^{45} [OCOR^{46}]_f \quad \dots (XIX)$$

(式中、 $R^{45}$ は炭化水素基、 $R^{46}$ は水素原子又は炭素数1~22の炭化水素基、 $f$ は2~6の整数を示し、複数の $-OCOR^{46}$ は同一でも異なってもよい。)で表されるものを用いることができる。

【0078】上記一般式(XIX)において、 $R^{45}$ は炭化水素基を示し、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、好ましくは炭素数2~10のアルキル基である。 $R^{46}$ は水素原子又は炭素数1~22の炭化水素基であり、好ましくは炭素数2~16のアルキル基である。上記一般式(XIX)で表されるポリオールエステルは、一般式(XX)

$$R^{45} (OH)_f \quad \dots (XX)$$

(式中、 $R^{45}$ 及び $f$ は前記と同じである。)で表される多価アルコールと、一般式(XXI)

$$R^{46} COOH \quad \dots (XXI)$$

(式中、 $R^{46}$ は前記と同じである。)で表されるカルボン酸又はそのエステルや酸ハライドなどの反応性誘導体とを反応させることにより得ることができる。

【0079】上記一般式(XX)で表される多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトールなどを挙げるることができる。一方、(XXI)で表されるカルボン酸としては、例えばプロピオン酸、酪酸、ヒバリン酸、吉草酸、カブロン酸、ヘプタン酸、3-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸などを挙げるることができる。

【0080】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【実施例1】基油として、ポリビニルエチルエーテル(a)・ポリイソブチルエーテル(b)ランダム共重合体〔a単位/b単位(モル比)=9/1、動粘度68mm<sup>2</sup>/s(40℃)、数平均分子量720、PVEと略す。〕を使用し、添加剤として、組成物全量基準で5重量%のポリオキシブチレン(A)・ポリオキシエチレン(B)グリコールモノブチルエーテルランダム共重合体〔A単位/B単位(モル比)=9/1、動粘度68mm<sup>2</sup>/s(40℃)、平均分子量920、PAG1と略す。〕を配合し、冷凍機油組成物を調製した。その組成物について、下記の要領でキャピラリーの流量低下率を測定し、キャピラリー閉塞の防止効果を評価した。その結果を第1表に示す。

〔キャピラリーの流量低下率の測定法〕コンプレッサー、キャピラリー及び二重配管型熱交換器からなる実機評価装置に、冷凍機油組成物、冷媒(R407C)を充填し、所定時間(1,000時間)運転する。試験前後

に、キャピラリーの窒素ガスによる流量を測定し、流量低下率を求める。

【0081】〔実施例2〕実施例1において、添加剤として、ポリオキシブチレン（A）・ポリオキシエチレン（B）グリコールモノブチルエーテルランダム共重合体〔A単位／B単位（モル比）＝8／2、動粘度68mm<sup>2</sup>／s（40℃）、平均分子量950、PAG2と略す。〕を5重量％使用したこと以外は同様にして、キャピラリーの流量低下率を測定した。その結果を第1表に示す。

〔実施例3〕実施例1において、添加剤として、ポリオキシブチレン（A）・ポリオキシエチレン（B）グリコールモノブチルエーテルランダム共重合体〔A単位／B単位（モル比）＝7／3、動粘度68mm<sup>2</sup>／s（40℃）、平均分子量1,060、PAG3と略す。〕を10重量％使用したこと以外は同様にして、キャピラリー

の流量低下率を測定した。その結果を第1表に示す。

【0082】〔実施例4〕実施例1において、添加剤として、アルキルベンゼン〔ハード型モノアルキルベンゼン、平均分子量250、動粘度15mm<sup>2</sup>／s（40℃）、ABと略す。〕を30重量％使用したこと以外は同様にして、キャピラリーの流量低下率を測定した。その結果を第1表に示す。

〔比較例1〕実施例1において、添加剤として、トリクレジルホスフェート（TCPと略す。）を1重量％使用したこと以外は同様にして、キャピラリーの流量低下率を測定した。その結果を第1表に示す。

〔参考例1〕実施例1において、添加剤を使用しなかったこと以外は同様にして、キャピラリーの流量低下率を測定した。その結果を第1表に示す。

【0083】

【表1】

第1表

		キャピラリー流量低下率（％）
実施例1	PVE+PAG1（5wt％）	4.5
実施例2	PVE+PAG2（5wt％）	4.2
実施例3	PVE+PAG3（5wt％）	4.8
実施例4	PVE+AB（30wt％）	2.8
比較例1	PVE+TCP（1wt％）	10.9
参考例1	PVE	11.5

【0084】

【発明の効果】本発明によれば、冷媒として、ハイドロフルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系のもの、好ましくは

環境汚染で問題となっている冷媒のクロロフルオロカーボン系のものの代替となりうるハイドロフルオロカーボン系のものを用いた場合、キャピラリー管が閉塞しにくい冷凍機油組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C10M 127:04)

C10N 20:04

30:04

40:30

識別記号

F I